

Влияние добавок сульфата никеля в электролиты для микродугового оксидирования на структуру, состав и свойства покрытий, формируемых на титане

* Н. Л. Богдашкина^а, М. В. Герасимов^а, Р. Х. Залавутдинов^а, И. В. Касаткина^а,
** Б. Л. Крит^б, В. Б. Людин^б, И. Д. Федичкин^б, А. И. Щербаков^а, *** А. В. Эпельфельд^б

^аИнститут физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина,
Ленинский пр., 31, Москва, 119071, Россия, *e-mail: fg04@yandex.ru

^бМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ),
ул. Полбина, 45, г. Москва, 109383, Россия, e-mail: ** e-mail: bkrit@mail.ru; *** e-mail: apelfeld@yandex.ru

Исследовано влияние добавок сульфата никеля в кислые и щелочные электролиты для микродугового оксидирования на структуру, состав и свойства покрытий, формируемых на титане марки ВТ1-0, с целью создания малорастворимых титановых анодов. Установлена возможность инкорпорирования никеля (оксида никеля) в состав покрытий. Рентгенофазовый анализ показал, что в покрытиях содержатся оксид никеля β -NiO с кубической решеткой, TiO₂ в виде рутила, а также SiO₂ в виде высокотемпературного β -кristобалита. Наибольшие толщина и содержание никеля в поверхностном слое, минимальные токи анодного растворения и электрическая прочность были получены для покрытий, сформированных в силикатно-щелочном (3 г/л КОН + 4,5 г/л Na₂SiO₃) электролите с добавкой 1 г/л сульфата никеля NiSO₄.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, титан, МДО-покрытия, сульфат никеля, структура, состав, токи анодного растворения, толщина, электрическая прочность, малорастворимые титановые аноды.

УДК 544.653.2: 620.193: 620.197

ВВЕДЕНИЕ

Преимуществом титана является высокая стойкость к окислению и локальной коррозии при анодной поляризации. Это свойство делает его привлекательным для создания малорастворимых анодов, используемых в системах катодной защиты от коррозии, промышленного электролиза, электрохимической очистки сточных вод и др. Вместе с тем при анодной поляризации на поверхности титана формируется диоксид TiO₂, собственная электронная проводимость которого, необходимая для осуществления анодного процесса окисления, крайне мала. Обладая свойствами широкозонного полупроводника (почти диэлектрика — ширина запрещенной зоны составляет 3,2–3,8 эВ), диоксид титана является перспективным материалом для формирования твердых электролитов и материалов, которые обладают каталитическими свойствами. Однако этому препятствует его большое удельное сопротивление ($\sim 10^{13}$ Ом·см). Анализ свойств диоксида титана [1, 2] указывает на возможность увеличения электропроводности путем введения в его состав оксидов переходных металлов, которые обладают более высокой проводимостью. Известны, например, электроды ОРТА (оксидные рутениево-титановые аноды), выполненные из титана с нанесенным на него активным металлооксидным покрытием на основе диоксида

рутения. Они применяются в установках для получения гипохлоритов, хлоратов и перхлоратов, а также могут быть использованы в водоподготовке, гальванотехнике и других областях электрохимического производства [3]. Однако они дороги и имеют ограниченный ресурс работы из-за коррозионных разрушений.

В целом проблема формирования на титановых электродах недорогих химически стойких электропроводных покрытий с целью получения малорастворимых анодов остается пока не вполне решенной. Некоторые соединения переходных металлов, содержащие элементы с несколькими степенями окисления, являются проводниками электрического тока. Примером таких соединений может служить доокисленный оксид никеля. Чистый оксид никеля NiO — твердое вещество бледно-зеленого цвета, характеризующееся низкой электропроводностью. Это, как и диоксид титана, собственный полупроводник [4]. Доокисление NiO на воздухе при температуре около 1000°C (при такой обработке двухвалентные катионы никеля частично окисляются до трехвалентных: $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} + e$) ведет к изменению цвета на серый (вплоть до черного) и снижению удельного сопротивления вплоть до 10^4 Ом·см, при этом чем больше дефектность (отклонение от стехиометрии), тем выше электропроводность [4, 5]. Черный оксид никеля начинает проводить электрический ток и его

надо рассматривать как узкозонный полупроводник р-типа [4, 6, 7].

В последнее время появились данные о применении плазменно-электролитического метода микродугового оксидирования (МДО), в том числе с использованием электролитов-суспензий, для получения сложных по составу оксидных покрытий [8, 9]. В ряде работ были предприняты попытки сформировать методом МДО на поверхности вентильных металлов защитные покрытия, проводящие электрический ток за счет инкорпорации оксидов переходных металлов, таких как Ni, Co и Fe, из электролитов, содержащих соответствующие соединения [10–16]. Цель настоящей работы – изучение влияния добавок сульфата никеля в кислые и щелочные электролиты для микродугового оксидирования на структуру, элементный и фазовый состав, коррозионное поведение, толщину, электрическую прочность МДО-покрытий, формируемых на титане.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования проводились на дисковых образцах диаметром 20 и толщиной 7 мм, изготовленных из титана марки ВТ1-0 (технически чистый титан). Исходная шероховатость поверхности образцов не превышала 1,6 мкм (Ra). Образцы обезжиривались последовательно в ацетоне и этаноле, затем промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе. Электролиты готовились в дистиллированной воде с использованием реактивов марки ЧДА (чистый для анализа). Исследуемые никельсодержащие электролиты были условно разбиты на две группы: кислые и щелочные. Водоохлаждаемая электролитная ванна для микродугового оксидирования объемом 3 л, изготовленная из нержавеющей стали, служила противоэлектродом по отношению к обрабатываемому образцу. Непрерывное перемешивание электролита осуществлялось с помощью механической мешалки. МДО-обработка проводилась в течение 30 минут в анодно-катодном режиме при равенстве анодного и катодного токов и их суммарной плотности 30 А/дм². Форма импульсов тока была близка к синусоидальной, а частота их следования составляла 50 Гц. Для этого использовали установку с силовым преобразователем переменного тока в импульсный реверсивный, снабженную программно-аппаратной системой управления и мониторинга электрических параметров [8], которая позволяла контролировать динамические вольт-амперные характеристики процесса МДО в online.

Структура (морфология поверхности) МДО-покрытий анализировалась с использованием оптического микроскопа «Neophot». Исследования элементного состава поверхностного слоя МДО-покрытий проводились с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на приборе «Camebax», совмещенном с растровым электронным микроскопом. Использовался твердотельный Si(Li) детектор. Глубина анализа составляла около 1 мкм при растре сканирования 50 мкм², ускоряющем напряжении 15 кэВ, токе 150 нА и времени набора спектра 100 с. Анализ фазового состава покрытий проводился методом рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3 на CuK α -излучении с графитовым монохроматором. Измерения осуществлялись в интервале углов 2 θ от 5° до 100° с шагом сканирования 0,05°, постоянная времени составляла 3 с. Съемка образцов совершалась в соответствии с геометрической схемой Брэгга-Брентано.

Электрохимические исследования проводились по известной трехэлектродной схеме (рабочий электрод – образец, хлорсеребряный электрод сравнения и вспомогательный поляризующий платиновый электрод) в 25% серной кислоте при температуре 25°C. После того как устанавливался стационарный электродный потенциал, проводилась потенциодинамическая поляризация в анодную область на потенциостате ПИ50-1 со скоростью развертки 1 мВ/с. Толщина МДО-покрытий измерялась на вихретоковом толщиномере ВТ-201, а пробойное напряжение – с помощью специализированной установки, выполненной на основе регулируемых источников напряжения. Способ измерения заключался в том, что к тестируемому МДО-покрытию со скоростью развертки 10 В/с прикладывалось линейно-нарастающее во времени напряжение. Одновременно измерялся протекающий через покрытие электрический ток. В момент превышения протекающим через диэлектрическое покрытие током порогового значения (0,1 мА – рекомендуемый ток регистрации пробоя) запоминалось прикладываемое к МДО-покрытию напряжение (пробойное напряжение), после чего процесс измерения завершался. Электрическая прочность МДО-покрытий рассчитывалась как отношение пробойного напряжения к толщине покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований МДО-обработка проводилась в пяти никельсодержащих электролитах (двух кислых, содержащих серную кислоту H₂SO₄, и трех щелочных,

Таблица 1. Составы электролитов, в которых формировались МДО-покрытия

№ электролита	Состав электролита
1	1,5 мл/л H_2SO_4 + 5 г/л NiSO_4
2	1,5 мл/л H_2SO_4 + 9 г/л Na_2SiO_3 + 15 г/л NiSO_4
3	1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4
4	1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 10 г/л NiSO_4
5	3 г/л KOH + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4

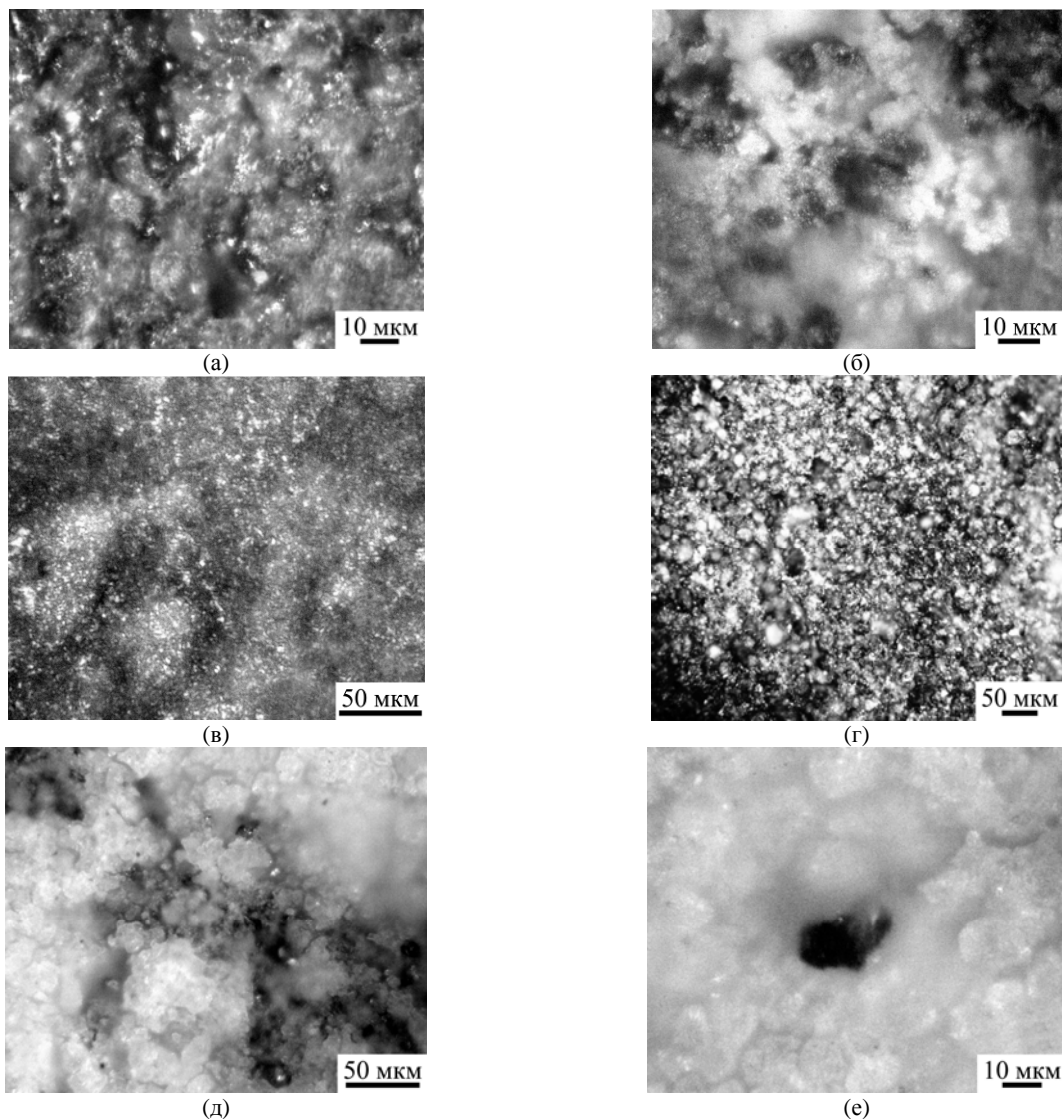


Рис. 1. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных в электролитах: (а) – 1,5 мл/л H_2SO_4 + 5 г/л NiSO_4 ; (б) – 1,5 мл/л H_2SO_4 + 9 г/л Na_2SiO_3 + 15 г/л NiSO_4 ; (в) – 1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4 ; (г) – 3 г/л KOH + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4 ; (д), (е) – 1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 10 г/л NiSO_4 .

содержащих гидроксид калия KOH), составы которых представлены в табл. 1, а морфология поверхности полученных в них покрытий – на рис. 1. Видно, что наиболее рыхлая и пористая структура (рис. 1б,д,е) сформировалась в содержащих много сульфата никеля электролитах № 2 и 4 (табл. 1), в которых в процессе МДО-обработки на поверхности покрытия наблюдались разрушающие их дуговые разряды, что отмечалось и ранее в [13]. При этом обнаруживаются прожоги диаметром более 10 мкм (рис. 1е), что не позволяет использовать такие

МДО-покрытия для малорастворимых титановых анодов.

На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые, полученные на образцах из титана марки ВТ1-0 с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах № 1–5 (табл. 1). Видно, что минимальные токи анодного растворения (кривая 5 на рис. 2), что важно при создании малорастворимых анодов для электрохимического производства [3], наблюдаются для образца, обработанного в электролите № 5, содержащем 3 г/л KOH ; 4,5 г/л Na_2SiO_3 и 3 г/л

Таблица 2. Содержание элементов в покрытиях, сформированных в различных электролитах

Элемент	Содержание элемента	
	Атомные %	Массовые %
Электролит № 1: 1,5 мл/л H_2SO_4 + 5 г/л $NiSO_4$		
O	65,89	40,07
Si	1,78	1,87
S	1,21	1,46
Ti	30,89	56,09
Ni	0,23	0,51
Электролит № 2: 1,5 мл/л H_2SO_4 + 9 г/л Na_2SiO_3 + 15 г/л $NiSO_4$		
O	63,94	46,51
Si	27,83	35,38
S	3,01	4,36
Ti	0,24	0,52
Ni	4,98	13,23
Электролит № 3: 1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л $NiSO_4$		
O	66,06	40,38
Si	4,28	4,58
Ti	27,57	50,35
Ni	2,09	4,69
Электролит № 4: 1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 10 г/л $NiSO_4$		
O	65,93	50,05
Si	30,43	40,59
Ti	1,49	3,39
Ni	2,15	5,97
Электролит № 5: 3 г/л KOH + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л $NiSO_4$		
O	59,09	36,45
Si	19,11	20,54
K	1,10	1,65
Ti	12,40	22,72
Ni	8,30	18,64

$NiSO$. Напротив, для образцов, обработанных в электролитах № 2 и 4, имеющих рыхлую и пористую структуру покрытий (рис. 1б,д,е), токи анодного растворения были максимальными (кривые 2 и 4 на рис. 2).

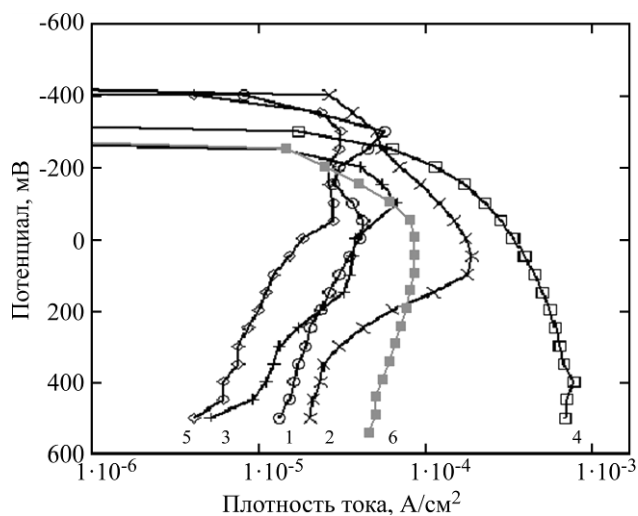


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, полученные на образцах из титана марки ВТ1-0 с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах: 1 – 1,5 мл/л H_2SO_4 + 5 г/л $NiSO_4$; 2 – 1,5 мл/л H_2SO_4 + 9 г/л Na_2SiO_3 + 15 г/л $NiSO_4$; 3 – 1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л $NiSO_4$; 4 – 1 г/л KOH + 3 г/л Na_2SiO_3 + 10 г/л $NiSO_4$; 5 – 3 г/л KOH + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л $NiSO_4$; 6 – без покрытия.

Результаты исследований методом электронно-зондового РСМА элементного состава поверхностного МДО-слоя покрытий, сформированных в различных электролитах, представлены в табл. 2. Видно, что введение силиката натрия в электролит как минимум на порядок увеличивает содержание никеля в покрытии, причем вне зависимости от того, был электролит кислым или щелочным. Возможно, получающиеся при термоллизе исходных компонентов электролита оксиды кремния и никеля спекаются при температуре выше $700^\circ C$, образуя силикат никеля Ni_2SiO_4 [17]. Максимальное содержание никеля (18,64 масс.%) наблюдается для покрытий, сформированных в электролите № 5 (табл. 1). При таком содержании никеля его двухвалентные катионы Ni^{2+} из NiO при температуре свыше $1000^\circ C$ (что вполне достижимо в микродуговых разрядах) могут доокисляться до Ni_3O_4 и далее до трехвалентных Ni^{3+} в Ni_2O_3 . При этом должна повышаться электропроводность оксида, так как он превращается из диэлектрика в узкозонный полупроводник, а его цвет должен темнеть [4–7], что можно наблюдать на рис. 1г.

Исходя из достигнутого промежуточного результата, было решено на втором этапе провести дополнительные исследования влияния

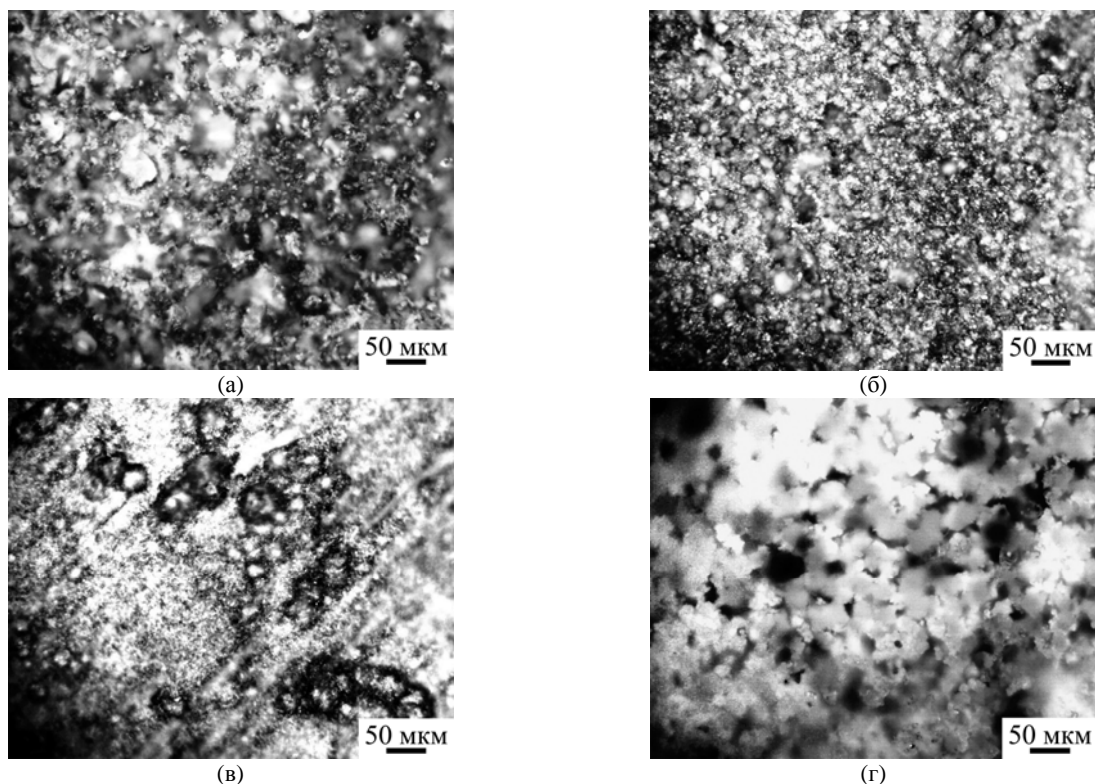


Рис. 3. Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных в электролитах: (а) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 1 г/л NiSO_4 ; (б) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4 ; (в) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 5 г/л NiSO_4 ; (г) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 (базовый электролит).

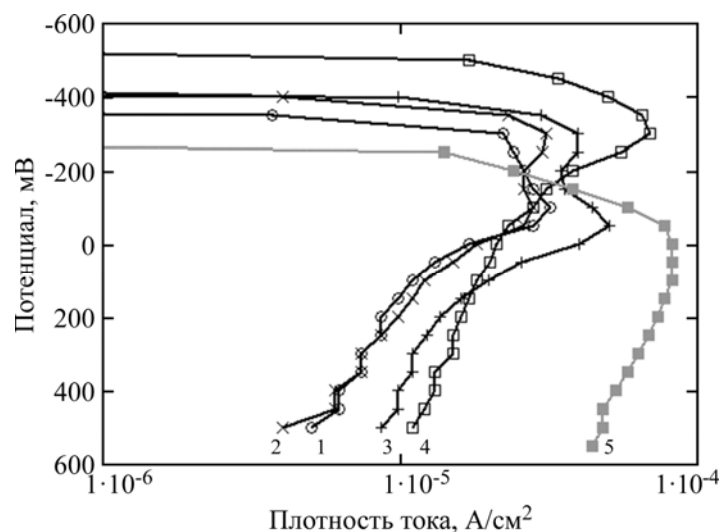


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые, полученные на образцах из титана BT1-0 с МДО-покрытиями, сформированными в электролитах: 1 – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 1 г/л NiSO_4 ; 2 – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4 ; 3 – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 5 г/л NiSO_4 ; 4 – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 (базовый электролит); 5 – без покрытия.

содержания в «базовом» силикатно-щелочном электролите (3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3) сульфата никеля NiSO_4 (в сторону уменьшения до 1 г/л и увеличения до 5 г/л относительно электролита № 5) на состав МДО-покрытий, а также их пробойное напряжение и электрическую прочность. На рис. 3 представлена морфология поверхности, а на рис. 4 – анодные поляризационные кривые для полученных в указанных электролитах покрытий. Для сравнения представлена анодная поляризационная

кривая для титанового образца без покрытия (кривая 5 на рис. 4). Видно, что минимальные токи анодного растворения характерны для образцов, обработанных в электролитах, содержащих 1 и 3 г/л NiSO_4 в базовом электролите (кривые 1 и 2 на рис. 4 соответственно). Морфология поверхности МДО-покрытий, сформированных в этих электролитах (рис. 3а,б), показывает плотную структуру со множеством вкраплений темного цвета, характерного для доокисленного NiO , в то время как белое покрытие, сфор-

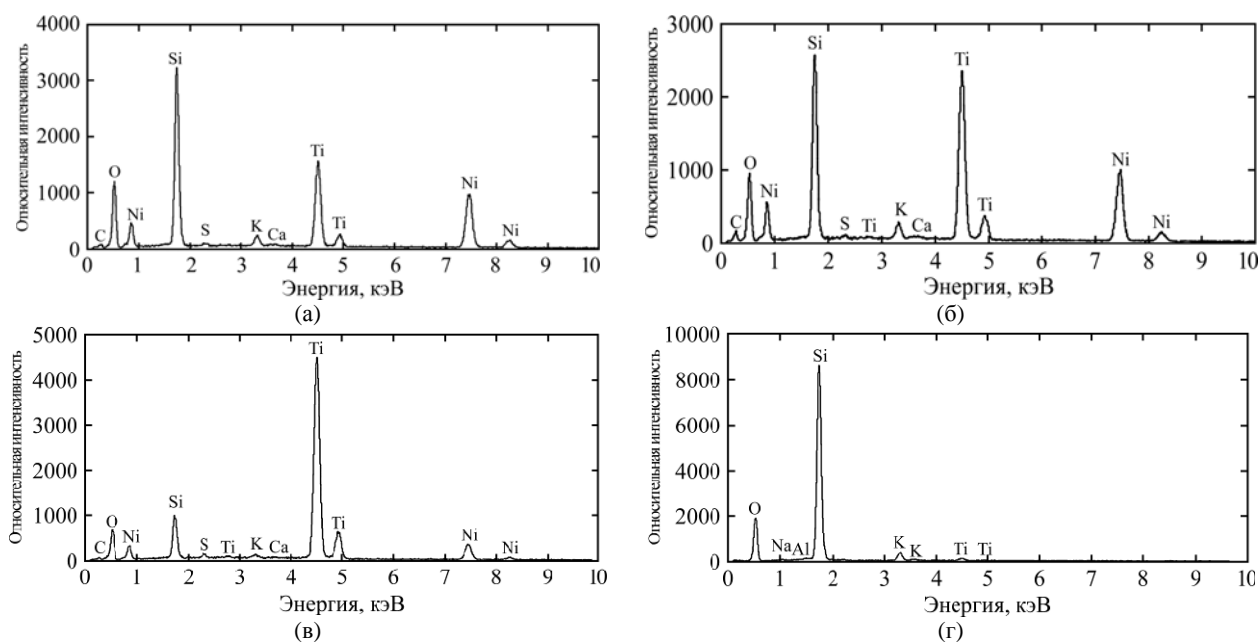


Рис. 5. Энергодисперсионные спектры поверхностного слоя МДО-покрытий на титане марки ВТ1-0, сформированных в электролитах: (а) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 1 г/л NiSO_4 ; (б) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4 ; (в) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 5 г/л NiSO_4 ; (г) – 3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 (базовый электролит).

Таблица 3. Толщина, пробойное напряжение и электрическая прочность МДО-покрытий, формируемых в различных электролитах

№ п/п	Состав электролита	h , мкм	U_{dc} , В	U_{ac} , В	E_{dc} , В/мкм	E_{ac} , В/мкм
1	1,5 мл/л H_2SO_4 + 5 г/л NiSO_4	19	350	116,7	18,42	6,14
2	1,5 мл/л H_2SO_4 + 9 г/л Na_2SiO_3 + 15 г/л NiSO_4	29,2	1170	266,7	40,07	9,13
3	3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 1 г/л NiSO_4	43,6	400	133,3	9,17	3,06
4	3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 3 г/л NiSO_4	10,8	453,3	108,3	41,98	10,03
5	3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3 + 5 г/л NiSO_4	29,8	346,7	133,3	11,63	4,47

мированное в базовом электролите, имеет пористую структуру «рыхлого снега» (рис. 3г).

Анализ энергодисперсионных спектров (рис. 5а,б) показал, что содержание никеля в поверхностном слое этих покрытий также максимально – 18,75 и 18,64 масс.% соответственно. С учетом того, что глубина РСМА составляет всего около 1 мкм, такое высокое содержание никеля в поверхностном слое покрытий при небольшой концентрации сульфата в электролите может объясняться осаждением конгломератов частиц оксида никеля на поверхности, которые образуются при высокотемпературном ($>700^\circ\text{C}$) разложении NiSO_4 в микродуговых разрядах, а выше 1230°C начинается диссоциация оксида на металлический никель и кислород [17]. Подобный поверхностный слой, обогащенный конгломератами оксида иттрия, поступающего из электролита, наблюдался в [18]. В целом с увеличением содержания сульфата никеля в электролите от 1 до 5 г/л содержание кремния в покрытиях падает, а титана – возрастает примерно при одинаково высоком содержании никеля в них. Рентгенофазовый анализ показал,

что в покрытии содержится оксид никеля $\beta\text{-NiO}$ с кубической решеткой, который устойчив выше 252°C [17], TiO_2 в виде рутила, а также SiO_2 в виде высокотемпературного β -кристоболита.

Еще одним критерием, важным при изготовлении малорастворимых оксидированных титановых анодов, кроме минимального анодного поляризационного тока и максимального содержания никеля (в виде доокисленного оксида) в МДО-покрытиях, может являться их пониженная электрическая прочность. Для ее оценки сначала измеряли толщину покрытий h и пробойное напряжение на постоянном U_{dc} и переменном U_{ac} токах. По полученным данным рассчитывали электрическую прочность МДО-покрытий на постоянном E_{dc} и переменном E_{ac} токах. Результаты представлены в табл. 3. Видно, что для формирования покрытий с максимальной толщиной (43,6 мкм) и низкими электроизоляционными характеристиками ($E_{dc} = 9,17$ В/мкм и $E_{ac} = 3,06$ В/мкм) можно рекомендовать базовый силикатно-щелочной (3 г/л КОН + 4,5 г/л Na_2SiO_3) электролит с добавкой 1 г/л NiSO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изготовления малорастворимых титановых анодов методом МДО требуется формирование на их поверхности покрытий, обеспечивающих малые токи анодного растворения, с высоким содержанием оксидов переходных металлов (с относительно высокой электропроводностью) и низкими электроизоляционными характеристиками. Было исследовано влияние добавок сульфата никеля в электролиты для микродугового оксидирования на структуру, состав и свойства покрытий, формируемых на титане марки VT1-0.

Установлена возможность инкорпорации никеля (в виде доокисленного оксида) в состав поверхностного слоя МДО-покрытий. Рентгенофазовый анализ показал, что в покрытиях содержатся оксид никеля β -NiO с кубической решеткой, TiO_2 в виде рутила, а также SiO_2 в виде высокотемпературного β -кристобалита. Высокое содержание никеля в поверхностном слое покрытий при небольшой концентрации сульфата в электролите может объясняться осаждением конгломератов частиц оксида никеля на поверхности, которые образуются при высокотемпературном разложении NiSO_4 в микродуговых разрядах, и дальнейшей его термической диссоциацией на металлический никель и кислород.

Наибольшие толщина и содержание никеля в поверхностном слое и минимальные токи анодного растворения и электрическая прочность были получены для МДО-покрытий, сформированных в силикатно-щелочном (3 г/л KOH + 4,5 г/л Na_2SiO_3) электролите с добавкой 1 г/л сульфата никеля NiSO_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачный Б.И., Ковалева А.А., Воронина Е.В., Коваленко Ю.И. *Вестник Национального Технического Университета «ХПИ»*. 2013, (64), 8–12.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М: Химия, 2006. 670 с.
3. Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. *Успехи в химии и химической технологии*. 2013, **XXVII**(7), 11–17.
4. Вест А. *Химия твердого тела. Теория и приложения*. В 2-х ч. Ч. 2: Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 336 с.
5. Брусенцов Ю.А., Минаев А.М. *Основы физики и технологии оксидных полупроводников*. Тамбов: Издательство тамбовского государственного технического университета, 2002. 80 с.
6. Соколовская Е.М. *Общая химия*. М: Издательство московского университета, 1989. 640 с.

7. Пак В.Н., Формус Д.В., Шилов С.М. *Журнал общей химии*. 2013, **83**(4), 543–545.
8. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., и др. *Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий*. в 3-х т. Т. I: Микродуговое оксидирование. М.: СПб. Реноме, 2017. 648 с.
9. Borisov A.M., Krit B.L., Lyudin V.B., Morozova N.V. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2016, **52**(1), 50–78.
10. Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanichuk I.V., Yarovaya T.P. et al. *Surf Coat Technol*. 2011, **206**, 417–424.
11. Rogov A.B., Slonova A.I., Shayapov V.R. *Appl Surf Sci*. 2012, **261**, 647–652.
12. Lukiyanichuk I.V., Rudnev V.S., Chernykh I.V., Malyshev I.V. et al. *Surf Coat Technol*. 2013, **231**, 433–438.
13. Герасимов М.В., Желтухин Р.В., Жуков С.В., Залавутдинов Р.Х. и др. *Коррозия: материалы, защита*. 2014, (10), 41–48.
14. Lukiyanichuk I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M., Chernykh I.V. *Appl Surf Sci*. 2014, **315**, 481–489.
15. Lukiyanichuk I.V., Chernykh I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M. et al. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015, **51**(3), 448–457.
16. Герасимов М.В., Богдашкина Н.В., Залавутдинов Р.Х., Касаткина И.В. и др. *Коррозия: материалы, защита*. 2017, (2), 33–36.
17. *Химическая энциклопедия*. В 5 т., Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. 639 с.
18. Apelfeld A.V., Ashmarin A.A., Borisov A.M., Vinogradov A.V. et al. *Surf Coat Technol*. 2017, **328**, 513–517.

Поступила 25.04.17

Summary

The effect of nickel sulfate additives in acid and alkali electrolytes for microarc oxidation on the structure, composition and properties of coatings formed on titanium of VT1-0 grade with the purpose of low soluble titanium anodes creating is investigated. A possibility of nickel (nickel oxide) incorporating into the coatings is established. The X-ray phase analysis showed that the coatings contain nickel oxide β -NiO with a cubic lattice, TiO_2 in the form of rutile, and also SiO_2 in the form of a high-temperature β -cristobalite. The greatest thickness and content of nickel in the surface layer, minimum anodic dissolution currents and electrical strength were obtained for coatings formed in a silicate-alkaline (3 g/L KOH + 4.5 g/L Na_2SiO_3) electrolyte with the addition of 1 g/L nickel sulfate NiSO_4 .

Keywords: micro-arc oxidation, titanium, micro-arc oxidation coatings, nickel sulphate, structure, composition, anodic dissolution currents, thickness, electrical strength, low soluble titanium anodes.